

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-66609

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/083		7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 0 1
		7144-2H		3 0 2

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-252878

(22)出願日 平成3年(1991)9月5日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鳴村 正良

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ

ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁性トナー

(57)【要約】

【構成】 マグネタイトを還元性ガス次いでCO<sub>2</sub>ガスにより加熱処理し、CO<sub>2</sub>の分解反応により表面にカーボンブラックを皮膜形成せしめた磁性体、及び結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする磁性トナー。

【効果】 本発明の磁性トナーはカブリのない、濃度の高い画像が得られ、異なる環境条件においても画像濃度変動が小さく、さらに低温低湿環境条件下においても適正な電荷を保ち、チャージ・アップによる濃度低下なども発生することがなく、高い画像濃度を維持できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネタイトを還元性ガス、次いでCO<sub>2</sub> ガスにより加熱処理し、CO<sub>2</sub> の分解反応により表面にカーボンブラックを被膜形成せしめた磁性体、及び結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする磁性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などにおいて用いられる磁性トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真・静電記録の如き画像形成方法における乾式の現像方法としては、主に2成分系現像剤を用いる方法と1成分系現像剤を用いる方法とに分けられる。

【0003】2成分系現像剤を使用する現像方法ではキャリア粒子とトナー粒子との混合現像剤を用いる。通常現像過程の進行によりトナーとキャリアの混合比が変化したり、キャリア粒子が劣化したりすることにより、トナー画像の画質が低下するといった問題点を有している。

【0004】他方、1成分系現像剤を用いる現像方法では本質的にキャリア粒子を含まないので、上述した混合比の変動、キャリア粒子の劣化という問題点がなく、静電荷像に忠実なトナー画像を形成し得、さらにトナー画像の画質が安定している静電像現像方法である。中でも、磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】このような現像方法として、米国特許第3,909,258号明細書には、電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。この現像方法は、内部に磁石を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性現像剤を担持し、これを静電像を有する記録体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、導電性磁性トナー粒子により記録体表面とスリーブ表面との間に導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより導電性磁性トナー粒子に電荷が導入され、静電像導電性磁性トナーとの間のクーロン力により、導電性磁性トナー粒子が該静電像に付着し、静電像が現像される。導電性磁性トナーを用いる現像方法は、従来の2成分系現像剤を使用する現像方法における問題点を解消した優れた現像方法であるが、その反面、トナーが導電性であるため、トナー画像を記録体から普通紙の如き転写材へ静電的に転写することが困難であるという問題点を有している。

【0006】静電的な転写が可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、特開昭52-94140号公報には、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法が記載されている。しかし、かかる方法は本質的に現像速度

が遅く、現像画像の濃度が十分に得られないという問題点を有している。

【0007】さらに、高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブ等との摩擦により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーを静電像保持部材に接触させて現像する方法が知られている。しかしながら、これらの現像方法においては、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なくトナー粒子の摩擦帯電が不十分になり易い。

【0008】特開昭54-43037号公報において、従来の現像方法を改善した新規な現像方法が提案されている。この現像方法は、スリーブ上に磁性トナーを極めて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを磁界の作用の下で静電像に極めて近接させ、且つ接触することなく磁性トナー層を対向させることにより、静電像を現像するものである。この方法によれば、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することにより、スリーブとトナーとの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によってトナーを支持し、且つ磁石とトナーを相対的に移動させることによりトナー粒子相互の凝集を解くとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、トナーを磁力によって支持し、これを静電像に接する事なく対向させて現像することにより、地カブリを防止していることによって優れた画像が得られるものである。

【0009】このような現像方法に用いられる現像器は簡単な構成で非常に小さくできることが特徴である。そのため例えば高速機では感光体のまわりに余裕ができるため他の色の現像器をいくつか配置しワンタッチで色の変更をしたりアナログ光と同時にレーザー光を用い、ページや文字の書き込みを複写と同時に進行などが容易になるといような利点ができる。

【0010】しかしながら、この現像方式はシンプルで軽く小さい現像器という特徴のため逆にこの方式に使われるトナーは、帯電状態の環境安定性が従来のトナー以上により優れていないと全体として優れた画像性、耐久性、安定性を得られない。即ち、かかるトナーの性能がシステムの性能にそのまま反映される場合が多いということである。

【0011】さらに複写機はより高速化の方向にも進んでいるため、トナーは高解像と高速現像、高耐久などを高度に満足しなければならなくなっている。

【0012】さらに複写機はより低ランニングコスト化が要求されており、トナーは着色力が高く、従来より少ない消費量で高画像濃度を満足することが必要となっている。

【0013】これらのきびしい要求にこたえるためトナーの研究開発が鋭意行なわれている。

【0014】ここで、特開昭58-189646号公報

にみられるように、FeO含有量が16~25重量%の磁性粉を含有する磁性トナーでは、確かに高い静電荷像の現像効率と良好な転写効率を得られ、安定した充分な画像が得られることが示されている。だが、近年のように複写機が高速化や低ランニングコスト化の方向に進んでいるため上記の磁性トナーでは高解像と高速現像、高耐久、高着色力などを十分に満足させることはできなくなっている。また上記磁性トナーを高速機に適用させようとすると低温低湿環境下ではトナー帯電量の適度なコントロールがしにくくなり、トナー帯電量の過度の上昇による画像濃度低下やバックグラウンドの汚れが発生することが多い。また、トナー帯電量の過度の上昇を抑え、さらにトナーの着色力を高める方法の1つとして、磁性体を増加させる方法があるが、この方法では、定着性が悪化する方向であり今後のさらなる高速機への対応が困難であり、さらに、磁性トナーの磁気力が大きくなってしまい、静電荷像への現像効率が低下してしまう傾向がある。

【0015】特開昭54-28142号ではカーボンブラックを含有した磁性トナーが提案されているが、この方法ではある程度のトナーの過帯電を防止し、着色力も向上できるものの、磁性体とカーボンブラックの結着樹脂への分散性が不充分であるため、繰り返し使用するとトナーの帯電性が低下してしまう。

【0016】特開平1-191859号では炭化水素の熱分解時に前記炭化水素と同一又は別ルートを介して遷移金属を熱分解過程に導入して得られる磁性金属複合カーボンブラックを用いて結着樹脂との分散性を改良した磁性トナーが提案されている。しかしながらこのような磁性金属複合カーボンブラックは熱分解過程にカーボンブラック以外にカーバイドなどの副生成物が生じ易く、磁性体表面を均一にカーボンブラックで被覆することが困難であると共に、高温反応下で処理を行なうため、1 $\mu$ m以下の磁性酸化鉄は酸化され易く、磁気特性が大きく損なわれてしまう。さらに、磁性粒子の凝集も発生し易くなり、前記磁性金属複合カーボンブラックを用いた磁性トナーでは、結着樹脂中への金属複合カーボンブラックの分散性がいまだ充分改良されていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、異なる環境条件下においても濃度変動の小さい磁性トナーを提供することにある。

【0018】また、本発明の目的は、電荷がトナー粒子に過剰に蓄積し、適正な電荷を維持できず、濃度低下も発生する、いわゆる、チャージ・アップのない磁性トナーを提供することにある。

【0019】また、本発明の目的は、画像濃度が高く、カブリのない鮮明な磁性トナーを提供するところにある。

【0020】また、本発明の目的は、少ない消費量で、

高い画像濃度をえることの可能な磁性トナーを提供するところにある。

【0021】また、本発明の目的は、トナーを長期にわたり連続使用した際にも初期の特性を維持する磁性トナーを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、マグネタイトを還元性ガス、次いでCO<sub>2</sub>ガスにより加熱処理し、CO<sub>2</sub>の分解反応により表面にカーボンブラックを被膜形成せしめた磁性体、及び結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする磁性トナーである。

【0023】本発明によって、前記目的が達成される理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。

【0024】即ち、本発明の磁性トナーにおいては、本発明に用いる磁性体が低温度でしかも副反応生成物がほとんど発生しないCO<sub>2</sub>の分解反応によって生成したカーボンブラックによって均一に被膜されているため粒子同士の凝集もなく、磁性体の小粒径化も可能であるため磁性トナー中に均一に分散され易く、さらに適度な電気抵抗を保持するため、トナーの帯電量を安定化させる作用があるものと考えられる。その結果、本発明の磁性トナーは異なる環境条件下においても濃度変動が小さく、高い画像濃度でカブリのない鮮明な画像が得られる。さらに本発明に用いられる磁性体は黒色顔料としての黒色度が高いため、少ない消費量で高い画像濃度を得ることが可能となる。

【0025】本発明のトナーに用いられる、カーボンブラックが被膜形成された磁性体は、該磁性体中のカーボンブラック含有量が0.1~5.0重量%の範囲内であることが好ましい。

【0026】ここで、カーボンブラック含有量が0.1重量%未満の磁性体をトナーに用いると、特に高速機への適応を考えた場合に低温低湿環境下ではトナー帯電量を適度にコントロールしにくくなり、トナー帯電量の過度の上昇による画像濃度低下やバックグラウンドの汚れに充分対処しきれものではない。さらに磁性体の黒色度を高める効果も得られず、少ない消費量で高い画像濃度を得ることが困難となってしまう。

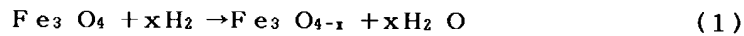
【0027】また、カーボンブラック含有量が5.0重量%を上まわる磁性体をトナーに用いると、トナーの帯電量が低下し、特に高湿環境下では画像濃度低下が発生する。

【0028】また、本発明に用いられる磁性体の平均粒径は0.05~1.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.1~0.5 $\mu$ mであることがより好ましい。磁性体の平均粒径が1.0 $\mu$ mを超えると磁性トナー中への磁性体の分散性が悪化し、トナーの帯電量をコントロールしにくくなり、画像濃度低下やバックグラウンドの汚れ等の問題を発生し易くなる。

【0029】また、磁性体の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ を下まわると凝集しやすく、且つトナーの耐環境安定性が低下する傾向にある。

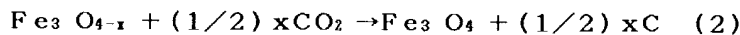
【0030】また、本発明中の磁性体はその製造過程でコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、シリコンなどの金属や金属化合物を含有せしめても良い。

【0031】本発明に用いられるカーボンブラックが被膜形成された磁性体は例えば、マグネタイト粒子を水素ガス雰囲気下、 $200\sim 450^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理し、\*



ここで、非化学量論的な酸素欠陥マグネタイト $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ とは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{H}_2$ により $2\text{Fe}$ に変化する中間体と考えられ、 $x$ の値は $0.01\sim 0.50$ であることが好ましい。

【0034】ここで、 $x$ の値は水素ガスとの処理温度及び処理時間によって制御可能であり、 $x$ の値が $0.01$ 未満及び $0.50$ を超えてしまうと次の(2)式に示す※



本発明に用いられる磁性体中のカーボンブラック被覆量は酸素欠陥マグネタイトと $\text{CO}_2$ との反応において、反応温度、反応時間、 $\text{CO}_2$ 量前記した酸素欠陥マグネタイトの $x$ 値を変化させることによって制御可能である。

【0037】尚、本発明に用いられる磁性体中のカーボンブラックの含有量の測定は、元素分析装置により求めた。

【0038】本発明の磁性トナーにおける磁性体は結着樹脂100重量部に対し40～150重量部含有させることが好ましく、50～120重量部含有させることがより好ましい。

【0039】本発明において、磁性酸化物の平均粒径の測定及び形状の観察は次のようにして行なう。透過電子顕微鏡(日立製作所H-700H)でコロジオン膜銅メッシュに処理した試料を用いて、加電圧100KVにて、10,000倍で撮影し、焼きつけ倍率3倍として、最終倍率30,000倍とする。これによって、形状の観察を行ない、各粒子の最大長を計測し、その平均をもって平均粒径とする。

【0040】本発明トナーに使用する結着剤としては、オイル塗布する装置を有する加圧加熱ローラ定着装置を使用する場合には、公知のあらゆるトナー用結着物質の使用が可能で、例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共★50

\*次いで $200\sim 400^\circ\text{C}$ の温度下で $\text{CO}_2$ と反応させることにより得られる。

【0032】上記磁性体の生成反応過程は次の通りであると推測される。先ず $200\sim 450^\circ\text{C}$ の温度下でマグネタイトと水素ガスを反応させると、下記(1)で示すように酸素欠陥マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$  非化学量論的に表現される)が得られる。

【0033】

※低温度での $\text{CO}_2$ の分解反応が充分に行なえず好ましくない。

【0035】次に前記酸素欠陥マグネタイトを $200\sim 400^\circ\text{C}$ の温度下で $\text{CO}_2$ と反応させると下記(2)で示すような反応が起こりカーボンブラックが被覆形成された磁性体を得られる。

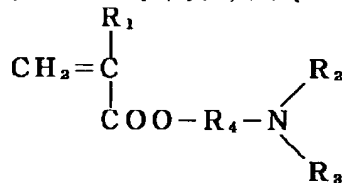
【0036】

★重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

【0041】オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象及びトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着物質の物性が最も大きく関与しているが、本発明者等の研究によればトナー中の磁性体の含有量を減らすと、定着時に前述した様にトナー像支持体部材に対するトナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり易くなりまたブロッキングもしくはケーキングも生じ易くなる。それ故、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には結着物質の選択がより重要である。好ましい結着物質としては架橋されたスチレン系共重合体もしくはポリエステルがある。このスチレン系共重合体のコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ

ル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの様な二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどの様な二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどの様なビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどの様なエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどの様なビニルケトン類；  
10 例例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどの様なビニルエーテル類等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの様な芳香族ジビニル化合物、例例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどの様な二重結合を2個有するカルボン酸エステル、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として用いられる。

【0042】また、加圧定着方式を用いる場合には、公知の圧力定着性トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、\*



$R_1$  : H,  $CH_3$

$R_2, R_3$  : 置換又は未置換のアルキル基 ( $C_1 \sim C_6$ )

$R_4$  :  $-CH_2-$ ,  $-C_2H_4-$ ,  $-C_3H_6-$

で表わされるモノマーの単重合体又は、前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性モノマーとの共重合体を正荷電制御剤として用いることができ、この場合、結着剤としての働きも有している。

【0047】また、本発明の磁性トナーには、シリカ微粉末を外添することが好ましい。

【0048】次に本発明トナー粒子の製造方法について述べる。先ず、結着樹脂、磁性粉、荷電制御剤等のトナー組成物をボールミルのような混合機を用いて予備混合する。得られた混合物をローミルのような溶融混練機を用いて混練する。冷却後ハンマーミルのような粉碎機を用いて数mm以下の大きさに粗粉碎し、次いで超音速※50

\*ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

【0043】本発明に用いる磁性トナーに添加する負荷電性に制御するものとしては例例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効でモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、が挙げられる。

【0044】また本発明に用いる磁性トナーに添加する正荷電性制御剤としては、ニグロシン及びその変成物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレートをを用いることができる。

【0045】また、一般式

【0046】

【化1】

※ジェット粉碎機を用いて微粉碎する。得られる粒子は0.1~50 $\mu$ m程度の微粒子である、これを分級してトナーを得る。このとき、粉碎をコントロールして分級前の粒度分布を設定し、さらに分級をトナーの比重、フィード量に応じて設定することにより、所定の粒度分布を有するトナーが得られる。上記分級時に微粉側のカットに用いられるものとして、アルビネ社製、商品名、ミクロブレックス132MP、ドナルドソン社製、商品名、アキュカットA-12、もしくは細川鉄工所社製、商品名、ミクロンセパレーターMS-1等の風力分級機などがある。粗粉側をカットするものとしてアルビネ社製、商品名、ミクロブレックス400MPもしくはミクロンセパレーターMS-1等の風力分級機、泰工社製プロ

ワシフターのようなふるいによる分級機がある。

【0049】以上は、粉砕トナーの製造方法の1例であり、これ以外にも懸濁重合法によるトナー、マイクロカプセル法によるトナー等の種々の方法が可能である。

【0050】トナー中には熱ロール定着時の離型性を向上させる目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス等のワックス状物質を0.5～6重量%程度加えることもできる。

【0051】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0052】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0053】また本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0054】他の添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウ \*

\*ム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0055】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0056】製造例1～5

先ず $\text{Fe}^{2+}$ を所定量含む硝酸第一鉄水溶液を $\text{NaOH}$ 水溶液に加え、 $70\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で両者を反応させて水酸化第一鉄コロイド溶液を作り、次に前記コロイド溶液に $70\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で空気を吹き込んで酸化する。得られたスラリーをろ過、水洗して、乾燥して平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ のマグネタイト微粒子を得た。

【0057】次に、前記マグネタイト微粒子を水素ガス雰囲気下、表1に示したような種々な温度条件下で2時間加熱処理して酸素欠陥マグネタイトをそれぞれ得て、続けて $360^\circ\text{C}$ 以下の温度条件下で $\text{CO}_2$ ガスと反応させることによって種々のカーボンブラック量が被覆形成させた磁性体をそれぞれ製造した。

【0058】

【表1】

		製 造 条 件		磁性体中のカーボンブラック含有量 (重量%)
		マグネタイトの水素処理温度	酸素欠陥マグネタイトと $\text{CO}_2$ の反応温度	
製 造 例	1	300	300	0.65
"	2	220	270	0.30
"	3	350	380	4.2
"	4	390	220	1.5
"	5	500	300	0.07
比較製造例	1	処理なし	反応行なわず	0.0
"	2	処理なし	反応行なわず	0.65

比較製造例1

水素加熱処理及び $\text{CO}_2$ との反応を行なわないことを除いては製造例1と同様にして磁性体を得た。

【0059】比較製造例2

※

スチレン/ $n$ -ブチルアクリレート/ジビニルベンゼン共重合体 100部  
(共重合重量比 $80/19.5/0.5$  重量平均分子量30万)

負荷電性制御剤(モノアゾ系クロム錯体) 2部

低分子量ポリプロピレン 3部

※比較製造例1の磁性体100部にカーボンブラック0.65部をヘンシェルミキサーで混合して磁性体を得た。

【0060】実施例1

## 製造例1の磁性体

上記材料をブレンダーでよく混合した後、ロールミルにて150℃で溶融混練した。混練物を冷却後、ハンマーミルにて粗粉碎したのち、ジェット気流を用いた粉碎機にて微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、体積平均径が9.0 $\mu$ mの黑色粉体を得た。

【0061】この黑色粉体100部に疎水性乾式シリカ0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して磁性トナーとした。

【0062】このトナーを市販のキヤノン製複写機NP-8580で画出しを行なったところ、常温常湿で画像濃度は1.47と高く、地カブリもない解像度の高い画像が得られた。さらに15℃、10%の低温低湿環境及び、32.5℃、85%の高温高湿環境下においても、画像濃度は1.48、1.35と高く、異なる環境条件においても画像濃度の変動は小さく、また5万枚の繰返しコピーを続けても画像濃度は安定しており、地カブリも問題とならなかった。

## 【0063】実施例2～4

製造例1の磁性体の代わりに表1の製造例2～4の磁性体を用いることを除いては実施例1と同様に行なったところ、異なる環境条件下において、いずれも高い画像濃度でその変動も小さく、繰返しコピーによっても安定していた。

## 【0064】実施例5

製造例1の磁性体の代わりに製造例5の磁性体を用いることを除いては実施例1と同様に行なったところ常温常湿において実施例1のものよりも画像濃度が1.37とやや低く、低温低湿環境下での3万枚の繰返しコピーによつてははじめ1.39であった画像濃度が1.22とやや低下した以外は実施例1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

## 80部

## \*【0065】実施例6

実施例1の負荷電性制御剤2部の代りにニグロシン2部を用いることを除いては実施例1とほぼ同様にトナーを作成し、キヤノン製複写機NP4835で画出した。

【0066】鮮明な高い画像濃度の画像が得られ、環境条件をかえても変動も小さく繰返しコピーによつても安定していた。

## 【0067】比較例1

製造例1の磁性体の代わりに、比較例1の磁性体を用いることを除いては、実施例1と同様にしてトナーを得、テストを行なった。

【0068】常温常湿においては、実施例1のものよりも画像濃度が1.28と低くカブリがわずかにあり、低温低湿環境条件下では地カブリが増え、3万枚の繰返しコピーをすることによって画像濃度の低下が起こり、はじめ1.30であった画像濃度が1.06に下った。また、高温高湿環境条件下では、初めから濃度が1.20と低く、3万枚の繰返しコピーによって濃度が1.11まで下った。

## 【0069】比較例2

製造例1の磁性体の代わりに、比較製造例2の磁性体を用いることを除いては実施例1と同様に行なったところ、常温常湿で3万枚繰返しコピーすることによって初期1.41であった濃度が1.15まで低下し、カブリが発生した。また、低温低湿条件下及び高温高湿条件下においても同様に3万枚繰返しコピーすることによって画像濃度が低下し、カブリが発生した。

【0070】各実施例及び各比較例のトナーによる画像濃度を表2及び表3に示す。

## 【0071】

## \*【表2】

	画 像 濃 度		
	初 期		
	常温常湿 23.5℃/60RH%	低温低湿 15℃/10RH%	高温高湿 32.5℃/85RH%
実施例1	1.47	1.48	1.35
" 2	1.44	1.46	1.32
" 3	1.53	1.54	1.39
" 4	1.50	1.52	1.39
" 5	1.37	1.39	1.30
" 6	1.46	1.48	1.37
比較例1	1.28	1.30	1.20
" 2	1.41	1.43	1.30

【0072】

※50※【表3】

13

14

	画 像 濃 度		
	3 万 枚 後		
	常温常湿 23.5℃/60RH%	低温低湿 15℃/10RH%	高温高湿 32.5℃/85RH%
実施例 1	1.45	1.42	1.30
" 2	1.43	1.39	1.28
" 3	1.47	1.48	1.32
" 4	1.46	1.45	1.34
" 5	1.35	1.22	1.27
" 6	1.46	1.44	1.31
比較例 1	1.25	1.06	1.11
" 2	1.15	1.20	1.04

【0073】

【発明の効果】本発明の磁性トナーはカブリのない、濃度の高い画像が得られ、異なる環境条件下においても画像濃度変動が小さく、さらに低温低湿環境条件下におい\*

\*でも適正な電荷を保ちチャージ・アップによる濃度低下などを発生することがなく、高い画像濃度を維持できる。